

# EFFECTO DE NANOARCILLA MODIFICADA CON AMINAS EN LAS CARACTERÍSTICAS DEL POLIPROPILENO

Juan Manuel Gutiérrez<sup>1</sup>, S. Sánchez-Valdés<sup>1\*</sup>, M. L. López Quintanilla<sup>1</sup>

<sup>1\*</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), P.O. Box 379, Saltillo, Coahuila, 25253, México. [saul@ciqa.mx](mailto:saul@ciqa.mx)

## Abstract

El polipropileno tiene excelentes propiedades que lo hace ser una de las poliolefinas más usadas por su transparencia, estabilidad, bajo costo, propiedades mecánicas, etc. Existe el gran interés hoy en día de lograr incrementar las propiedades del Polipropileno y hacerlo competitivo con las resinas de ingeniería. Para esto se ha estado probando el uso de nanoarcillas en forma de cargas en el polipropileno. A partir de NaMMT (montmorillonite de Na<sup>+</sup>) se modificó con tres diferentes aminas, dodecamina, hexametilén diamina y etanolamina. Se realizó el estudio de la estructura por difracción de rayos X concluyendo que en cada caso se presenta un corrimiento en la posición del pico de la NaMMT que representa una modificación en el espaciamiento de las galerías de la nanoarcilla. De esta manera la nanoarcilla modificada será reaccionada con MAPP y por una reacción de amidación entre los grupos aminos de la arcilla modificada y los grupos de anhídrido maleico del polipropileno injertado para preparar un concentrado que mezclado por medio de un brabender a diferentes concentraciones con PP.

## Introducción

El Polipropileno es una poliolefina que reúne una serie de ventajas como bajo costo y peso, extraordinaria versatilidad en términos de propiedades, aplicaciones y reciclado. Para mejorar el grado de competitividad del PP en aplicaciones como material de ingeniería es importante incrementar su estabilidad dimensional, rigidez, resistencia mecánica y al impacto. Es por esto que existe un gran interés en el desarrollo de materiales nanoestructurados a base de PP mediante la incorporación de nanopartículas orgánicas o inorgánicas (1). Principalmente debido a que el PP no posee grupos polares en su cadena, se vuelve muy difícil exfoliar y obtener una dispersión homogénea de la arcilla a nivel nanométrico en la matriz polimérica. Esto es debido al hecho de que las galerías de la arcilla modificada contienen grupos polares que son compatibles solo con polímeros conteniendo también grupos polares. En consecuencia la modificación de la matriz con grupos polares es necesaria previa a la introducción de la arcilla modificada con el fin de alcanzar una dispersión de la arcilla a nivel nanométrico (2). Así la preparación de nanocompuestos mediante intercalación en fundido que involucra la exfoliación y dispersión de las nanoarcillas en las poliolefinas depende en gran medida del modificante de la arcilla, el espacio entre galerías inicial, la concentración de grupos funcionales en el agente compatibilizante, la viscosidad del polímero y las condiciones de procesamiento. Dentro de estos factores el esfuerzo de corte al procesar el nanocompuesto es muy importante sin embargo no es suficiente aplicar altos esfuerzos de corte si no existe una buena adhesión interfacial entre el polímero y la arcilla modificada (3). Estudios recientes en nanocompuestos a base de PP con arcillas se han enfocado en la dispersión uniforme de las partículas de arcilla modificada en la matriz polimérica no polar con el fin de maximizar sus propiedades físicas y mecánicas. La exfoliación de la arcilla se ha logrado mediante la obtención de un compuesto a base de Montmorillonita modificada con sales de amonio (MMT), PP injertado con anhídrido maleico (PPgMA), y PP homopolímero; todos estos mezclados en un equipo generador de altos esfuerzos de corte (4-7). Debido a la diferencia en polaridad entre el PP y la arcilla se han tenido diversos grados de exfoliación de la arcilla sin llegar a la exfoliación total que se ha alcanzado en sistemas nanocompuestos a

base de Nylon-arcilla (8). En este estudio se modificó la nanoarcilla natural de Montmorillonita utilizando diaminas de 6 y 12 átomos de carbono y etanolamina, con el fin de incrementar la exfoliación de la arcilla mediante interacciones de los grupos amino con los grupos anhídrido maleico del PP injertado mediante una reacción de imidación en fundido. Se discute la caracterización de estas arcillas modificadas en cuanto a su estructura y morfología.

## **Experimental**

### ***Materiales***

La arcilla utilizada para este estudio fue Monmorillonita natural de sodio (NaMMT) de Sothorn Clay Co. con una capacidad de intercambio iónico de 92 meq/g, 1,12 Diaminododecane (DA12) Hexamethylene diamine (DA6) y Ethanolamine (EA) de Aldrich Titanium butoxide de Aldrich se usaron grado reactivo y sin purificar.

### ***Preparación de las arcillas modificados***

Se dispersaron 30g de NaMMT en 1 litro de agua desionizada. La temperatura se elevó a 80°C con agitación ligera. Luego se añadió 0.3 mol de cada una de las diaminas (DA12, DA6) y EA y 0.1 mol de HCl para luego agitarse por 60 min. El precipitado se sometió a intensivos lavados por cuatro ciclos de centrifugado y redispersión en agua. Las arcillas resultantes se secaron bajo presión reducida a 80°C por 1 semana y luego se molieron en un molino de bolas hasta alcanzar un tamaño de menor a 38  $\mu\text{m}$ .

### ***Preparación de los nanocompuestos PPgMA/MMT***

Se vació en un reactor de 500ml acoplado con un termómetro y un condensador, 300 ml de 1,2,4-triclorobenceno seguido de la adición de la arcilla previamente modificada y el PPgMA. Se elevó la temperatura a 160°C con agitación suave. Luego se añadió Titanium butoxide (10  $\mu\text{L}$ ) como catalizador para la reacción de amidación. La reacción se terminó después de 24 h mediante el enfriamiento de la reacción a temperatura ambiente. El producto se vació en metanol y los productos de la precipitación se separaron y purificaron varios ciclos de centrifugado y redispersión en metanol. Los productos se secaron bajo presión a 80°C por 1 semana para luego ser caracterizados.

### ***Caracterización***

Se usó un espectrómetro de infrarrojo (FTIR) PerkinElmer Paragon 1000 para obtener los espectros de las arcillas modificadas. La variación de la distancia entre capas de las galerías de la arcilla se estudió por Rayos-X de ángulo amplio con un equipo Siemens D5000 utilizando una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  de 40kV. Se registraron los patrones monitoreando aquellas difracciones que aparecen en un intervalo de  $2\theta$  de 2 a 10° con una velocidad de barrido de 1°/min.

## **Resultados y discusión**

La modificación de la arcilla se caracterizó por FTIR cuyos espectros se presentan en la figura 1. Se presentan los espectros de FTIR de las muestras de arcilla natural NaMMT y de las arcillas modificadas con 1,12-Diamino dodecane, Hexamethylene diamine, Ethanolamine. Se puede apreciar en la figura 1-a la aparición de las bandas características de la arcilla a 3628 y 1045  $\text{cm}^{-1}$  y en la figura 1-b las bandas características de las diaminas. Mientras que en la figura 1-c se ve que representa la arcilla modificada con las diaminas se aprecian bandas características tanto de la funcionalidad inorgánica de la arcilla como de la funcionalidad orgánica de las diaminas. Las bandas de absorción a 3628

y 1045  $\text{cm}^{-1}$  se asocian con el estiramiento de los grupos OH y del estiramiento de los grupos Si-O de la MMT respectivamente. Las bandas de absorción a 1654  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento de los grupos de las amidas primarias, lo cual confirma que la arcilla modificada presentan nuevos grupos en su superficie. La figura 2 presenta los espectros de difracción de rayos-x de las arcillas tanto natural (NaMMT) como las modificadas con las diaminas. Se puede observar que todos los difracto gramas son muy similares entre si a excepción del pico a la reflexión correspondiente al 001. Esto sugiere que todas las arcillas modificadas mantienen la estructura cristalina de la arcilla natural. La distancia interlamelar entre las capas de las galerías calculada por la posición del pico de reflexión 001 se enlistan en la Tabla 1. Se puede apreciar que la posición del pico de la arcilla natural (NaMMT) a  $2\theta = 1.040^\circ$  es de xx nm el cual se desplaza hacia la izquierda hacia ángulos menores de  $2\theta = xx^\circ$  con un espaciamiento entre galerías de xx nm al ser modificada la arcilla con la diamina de 12 carbonos y a XX con la de 6 XXX y a XX con la ethanolamine.

**Tabla 1.- Ángulos y espaciamiento entre galerías para las diferentes arcillas modificadas**

MUESTRA	MODIFICANTE	ANGULOS, $2\theta$	ESPACIAMIENTO, nm
NaMMT	Ninguno	7.37	1.040
MMT DA12	1,12-Diamino dodecane	7.01	1.072
MMT DA6	Hexamethylene diamine	6.77	1.051
MMT EA	Ethanolamine	7.10	1.051

Los nanocompuestos PP/MMT se prepararon por una reacción de amidación entre los grupos del anhídrido maleico del PPgMA y los grupos amina de la arcilla modificada. En la figura 3 se presentan los espectros FTIR de los compuestos a diferentes tiempos de reacción. En esta figura se pueden apreciar las bandas características del estiramiento tanto de la fase inorgánica de la racilla como de la fase orgánica de las grupos módicadores de las diaminas. Las bandas de absorción a 3628 y 1045  $\text{cm}^{-1}$  se asocian con el estiramiento de los grupos OH del agua y los grupos Si-O de la arcilla respectivamente. La banda de absorción que aparece cerca de 1750  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida al estiramiento de los grupos carbonilo (C=O) del anhídrido maleico presente en el PPgMA. Las bandas de absorción a xxx  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento de los grupos de las amidas primarias lo cual confirma que la reacción de amidación se llevo a cabo durante la preparación del compuesto. Además se puede apreciar en esta figura que si se comparan los tiempos de reacción de 12 y 24 h, a mayor tiempo de reacción se aprecian estos picos mas definidos y de mayor intensidad. Esto confirma y ofrece evidencia cualitativa de la interacción del PPgMA en las capas de las galerías de la arcilla modificada con grupos amina.

## Conclusiones

Se logro la modificación de la nanoarcilla natural de montmorilonita con grupos diamina lo cual fue evidenciado por FTIR y Rayos-X. Se identificaron grupos amina por FTIR en la arcilla modificada aun después de intensos lavados lo que confirma la presencia de estos grupos en la arcilla. Se obtuvieron nanocompuestos de PP/MMT con las arcillas modificadas con grupos diamina y se logro la intercalación del PP en las galerías de la

arcilla mediante una reacción de amidación entre los grupos anhídrido maleico del PPgMA y los grupos amina de la arcilla modificada con diaminas.

### Referencias

1. E. P. Moore, Polypropylene Handbook; Hanser, Munich, 1996
2. E. Manias, A. Touny, L. Wu, B. Lu, K. Strawhecker, J. Guilman, T. Chung, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2000, 82, 282.
3. Lee, J.; Lim, Y.; Park, O. *Polym Bull* 2000, 45, 191
4. M.J. Chung, L-W. Jang, J.H. Schim, J.S. Yoon, *J of Appl Polym Sci*, 2005, 95, 307
5. P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kokata, N. Hasegawa, A. Usuki, *Polymer*, 2001, 42, 9633
6. H. R. Dennis D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, *Polymer* 2001, 42, 9513
7. S. S. Valdes, M.L. Lopez, E. R. Vargas, F.M. Rodriguez, J.G. Rodriguez, *Macromol. Mater. Eng.* 2006, 291, 128
8. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T.C. Chung, *Chem Mater* 2001, 13, 3516

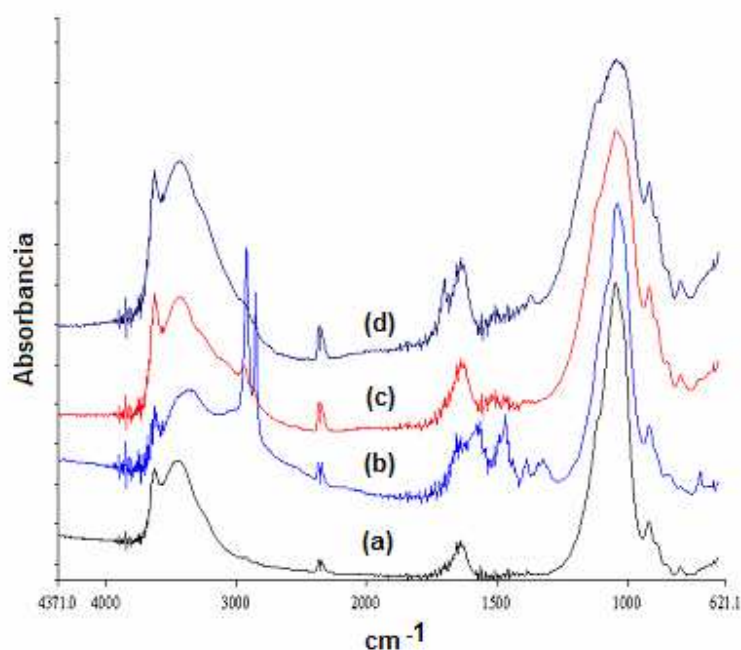


Figura 1. Espectros FTIR de (a) NaMMT, (b) DA12 (c) DA6 y (d) EA

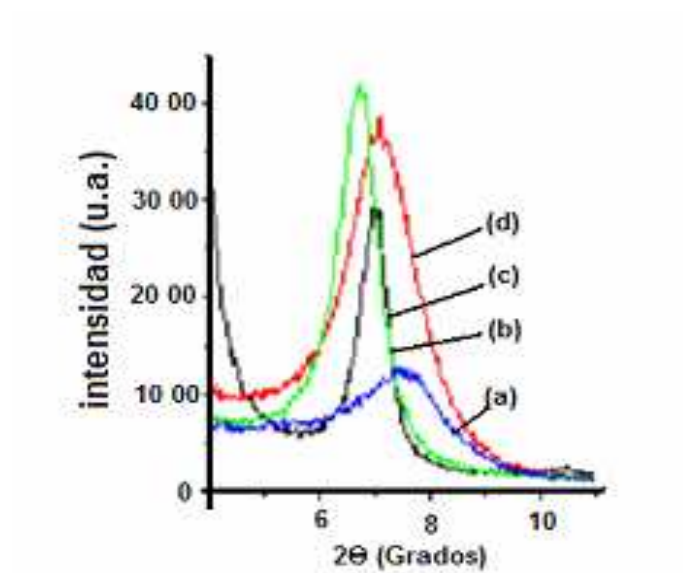


Figura 2. Espectros de difraccion de RX de. (a) NaMMT, (b) DA6, (c) DA12, (d) EA

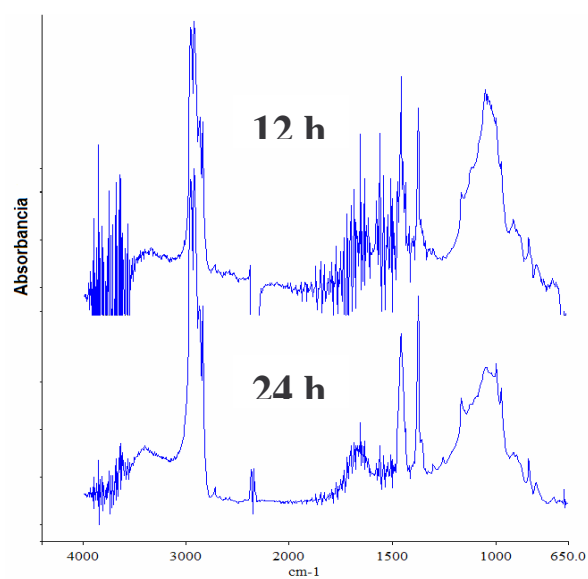


Figura 3. FTIR de la preparación de compuestos PP/MMTDA12 a diferentes tiempos de reacción